



US 3420696

(19)

CH PATENTSCHRIFT



(11)

557 447

s

- (21) Gesuchsnummer: 7270/65
(61) Zusatz zu:
(62) Teilgesuch von:
(22) Anmeldungsdatum: 24. 5. 1965, 17¹/₂ h
(33) (32) (31) Priorität: USA, 2. 6. 1964 (372113), 26. 4. 1965 (451033)

- (42) (44) Gesuch bekanntgemacht: 15. 7. 1974
Patent erteilt: 15. 11. 1974
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31. 12. 1974
Stimmt überein mit Auslegeschrift Nr. 7270/65

- (54) Titel: **Verfahren zur Veredelung, insbesondere Knitterfestausrüstung, von Cellulose enthaltendem Textilgut**

- (73) Inhaber: West Point-Pepperell, Inc., West Point (Ga., USA)

- (74) Vertreter: Dr. Arnold R. Egli, Zürich

- (72) Erfinder: James Frank Cotton, Columbus/Ga., und Maurice Earl Heard, Lanett/Ala. (USA)

- (56) Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke: FR Patentschriften 883 547, 1 327 420

Es ist bekannt, Cellulose enthaltendes Textilgut zur Veredelung, insbesondere zur Knitterfestausrüstung sowie zur Verminderung der Quellfähigkeit und Erhöhung der Nassreissfestigkeit und Krumpffestigkeit mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd, zu behandeln. Bei der dabei erfolgenden Formalisierung der Cellulose geht der Aldehyd auf der Faser teilweise in Polyoxymethylen über; daneben kommt es in Gegenwart saurer Katalysatoren zu einer ätherifizierenden Vernetzung über Methylenbrücken und zu einer Acetalringbildung mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen. Im allgemeinen spielen sich diese Reaktionen nur an der Faseroberfläche ab, ohne dass tiefgreifende Fasermodifikationen erfolgen. In zahlreichen Fällen werden bei den Formalisierungsprozessen zur Veredelung von Cellulosetextilien nicht Aldehyde allein, sondern Harnstoff/Aldehyd-Vorkondensate, z. B. als 15- bis 30%ige wässrige Lösungen, unter Zusatz von organischen Säuren oder sauren Salzen durch Klotzen (Foulard) auf die auszurüstenden Gewebe gebracht. Nach einem Abquetschen der überschüssigen Flotte wird zunächst bei niedriger Temperatur vorgetrocknet und dann nacherhitzt. Dabei kondensieren sich die Vorkondensate zu vernetzten wasser- und alkalilunlöslichen Harzen. Neben der Harzbildung erfolgt auch eine gewisse Formalisierung der Fasern, so dass auch eine Herabsetzung des Quellvermögens eintritt. Neuerdings versucht man in sogenannten «gezähmten» Formalisierungsprozessen durch Verwendung von Formaldehyd abspaltenden Produkten anstelle von Formaldehydlösungen selbst bügelfreie Ausrüstungen durchzuführen. Es ist ferner bekannt, Stärke bei der Anwendung mit Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensaten oder Formaldehydspendern umzusetzen, die bei der späteren Trocknung des appetierten Gewebes eine mehr oder weniger waschbeständige Fixierung der Stärkeappretur bewirken.

Bei all diesen Verfahren ist es jedoch schwierig, die Menge des angelagerten Formaldehydes vorherzubestimmen bzw. diese reproduzierbar zu regeln. In vielen Fällen werden bei derartigen Verfahren konzentrierte Formaldehydlösungen mit grossen Säuremengen eingesetzt, welche das zu behandelnde Material zersetzen. Bei einer normalen Formalisierung werden nur verhältnismässig geringe Mengen Formaldehyd tatsächlich von der Cellulose aufgenommen, während der Rest verlorengeht.

Ein verbessertes Verfahren wird beispielsweise in der französischen Patentschrift Nr. 883 547 zur Veredelung von Textilien aus natürlicher oder regenerierter Cellulose durch Behandlung mit Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und organischen Carbonsäureamiden oder Carbaminäthersalzen mit niedrigerem Molekulargewicht, wobei das Molverhältnis vorzugsweise 3:1 beträgt, und Erhitzen der behandelten Textilien in Gegenwart eines sauren Katalysators auf Temperaturen zwischen 60 und 150°C, vorgeschlagen. In Beispiel 5 dieser Patentschrift wird die Verwendung eines Kondensationsproduktes erwähnt, das durch Umsetzung von Formaldehyd und Äthylcarbammat im Molverhältnis 3:1 erhalten wird.

Da bei Anwendung dieses Verfahrens jedoch eine Bindung des Stickstoffs des Vorkondensats an die Cellulose stattfindet, weist die so behandelte Cellulose gegenüber dem verhältnismässig geringen Stickstoffgehalt der unbehandelten Cellulose einen erheblichen Stickstoffgehalt auf. Die behandelte Cellulose weist zwar gute Knittereigenschaften auf, es tritt jedoch gleichzeitig eine starke Anfälligkeit für Chlorschädigung ein. Diese Empfindlichkeit gegenüber Chlor ist ein erheblicher Nachteil, da insbesondere in gewerblichen Wäschereien häufig eine Behandlung mit chlorhaltigen Bädern erfolgt. Dabei lagern stickstoffhaltige Harze besonders an Iminogruppen Chlor unter Bildung chloraminartiger Verbindungen an, die bei späterer Feuchtigkeits-

einwirkung und nachträglicher Hitzebehandlung (Bügeln, Dampfpresen usw.) das Risiko einer Spaltung unter Salzsäureabgabe mit sich bringen. Das bedeutet für Cellulosetextilien eine erhebliche Schädigungsgefahr (Carbonisation, starke Reissfestigkeitseinbusse), verbunden mit mehr oder weniger intensivem Vergilben bzw. Verbräunen.

Um diese Gefahren zu vermeiden, wurde in der französischen Patentschrift Nr. 1 327 420 ein Verfahren zur Knitterfestausrüstung von Cellulosetextilien vorgeschlagen, bei dem eine Verminderung des Chlorrückhaltevermögens erzielbar ist, indem das Textilgut mit einer Flotte behandelt wird, die ein durch Umsetzung von 2 Mol Formaldehyd mit 1 Mol eines Alkylcarbamats erhaltenes Reaktionsprodukt sowie einen sauren Katalysator enthält. Auch bei diesem Verfahren erfolgt jedoch eine Stickstofffixierung, d. h. die Chlorretention kann nicht völlig vermieden werden.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass es möglich ist, die Fixierung des Stickstoffs noch mehr zu verringern, wenn die Behandlungsflotte freien Aldehyd gelöst enthält. Diese Lehre konnte den bekannten Vorveröffentlichungen nicht entnommen werden und war für den Fachmann nicht vorhersehbar.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Veredelung, insbesondere Knitterfestausrüstung, von Cellulose enthaltendem Textilgut mit geringem Chlorrückhaltevermögen ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilgut mit einer wässrigen Flotte behandelt, die ein Carbamat der Formel
$$\begin{matrix} R_3 \\ | \\ R_1-NCOOR_2 \end{matrix}$$

worin R_1 und R_3 Wasserstoffatome, Alkylreste oder carbocyclische Alkylreste sind und R_2 ein Alkyl- oder Cycloalkylrest oder ein carbocyclischer Arylrest ist, freien, in der Flotte gelösten Aldehyd und einen Katalysator enthält, und das behandelte Textilgut auf eine Temperatur bis 205°C erhitzt.

Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass unter den angewandten Bedingungen der Aldehyd in der gewünschten ausreichenden und immer kontrollierbaren Menge an dem Polymeren gebunden wird, und eine gegenüber dem Stand der Technik verringerte Stickstoffanlagerung erfolgt.

Vorzugsweise werden niedere Alkylcarbamate, insbesondere Methylcarbammat verwendet. Ferner wird es bevorzugt, wenn das Carbamat in 0,1- bis 5%iger Lösung und der Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd, in Mengen von 3 bis 60 Mol pro Mol Carbamat eingesetzt werden.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren behandelten Cellulosetextilien haben ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Bügelfestigkeit, Farbbeständigkeit, Schmutzabweisung, Beständigkeit gegen Verrotten und dergleichen. Ferner lässt sich die Menge des angelagerten Aldehyds durch einfache Einstellung der vorhandenen Aldehydkonzentration gleichmässig und einstellbar festlegen, wobei zugleich eine Verminderung der Stickstoffaufnahme durch das Textilgut erfolgt.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lässt sich Textilgut aus natürlicher Cellulose, wie Baumwolle, oder aus regenerierter Cellulose, wie Kupfer- oder Viskoseseide, behandeln.

Das zu behandelnde Cellulose enthaltende Textilgut kann auch synthetische Fasern, z. B. Polyesterfasern, wie Polyäthylenterephthalat, Acrylsäurefasern, z. B. aus Polyacrylnitril oder Acrylnitril-Vinylchlorid, Polyhexamethylenadipamidfasern, Polypropylen-, Propylen/Äthylen-Mischpolymer- und Vinylchlorid/Vinylacetat-Fasern enthalten.

Beispiele für geeignete Aldehyde sind ausser Formaldehyd Glyoxal, Methylglyoxal, Glutaraldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und Hydroxyadipaldehyd; hierbei wird Glyoxal zur Erhöhung der Festigkeit bevorzugt. Statt Formaldehyd können auch andere Formaldehydlieferanten

verwendet werden, wie Paraformaldehyd, Trioxan und Hexamethylentetramin. Diese verlängern jedoch die Behandlungsdauer wegen der Abspaltung des Formaldehyds.

Beispiele für geeignete Carbamate sind Alkylcarbamate der Formel H_2NCOOR_2 , worin R_2 ein Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Cyclohexyl- oder Octadecyl-Rest ist. Selbstverständlich können auch Mischungen der verschiedensten Carbamate benutzt werden, wie beispielsweise ein eutektisches Gemisch aus 52 % Äthylcarbamate und 48 % Methylcarbamate.

Beispiele für Arylcarbamate sind u. a. Phenylcarbamate, die verschiedenen ortho-, meta- und para-Tolylcarbamate, das p-Butyl-phenylcarbamate, das α - oder β -Naphthylcarbamate oder das 2,4-Xyllylcarbamate.

Beispiele für erfindungsgemäss zu verwendende substituierte Carbamate sind u. a.:

N-Phenyl-isopropyl-, N-Phenyl-phenyl-, N-p-Tolyl-äthyl-, N-Phenyl-methyl-, N-Phenyl-äthyl-, N-Methyl-phenyl-, N-Äthyl-phenyl-, N-Methyl-methyl-, N-Methyl-äthyl-, N-Methyl-decyl-, N-Äthyl-methyl-, N-Äthyl-äthyl-, N-Dodecyl-methyl-, N-Butyl-cyclohexyl-, N,N-Diäthyl-äthyl-, N,N-Dimethyl-äthyl-, N,N-Diäthyl-methyl- oder N,N-Diphenyl-methylcarbamate.

Da bei der Anwendung von Arylcarbamaten und N-subst. Carbamaten höhere Temperaturen erforderlich sind, werden niedrigere Alkylcarbamate, insbesondere Methylcarbamate und Äthylcarbamate bevorzugt.

Dass man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens Temperaturen bis zu 205°C anwenden kann, beruht darauf, dass die Umsetzung zur Bildung des Methylolcarbamates verhältnismässig langsam und die des Formaldehydes mit der Cellulose bzw. die Anlagerung schnell vonstatten geht. Bei diesen Temperaturbereichen wirkt das Carbamat überraschenderweise nämlich nur als Träger und unterstützt die Anlagerung des Formaldehydes an die Cellulose, ohne sich selbst irgendwie mit der Cellulose zu verbinden. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die tatsächliche Temperatur, auf welche das behandelte Produkt erwärmt worden ist und die pyrometrisch durch Bestimmung der Oberflächentemperatur oder nach dem Infrarot-Verfahren festgestellt werden kann. Diese Temperatur entspricht einer etwas höheren Ofentemperatur oder Temperatur der Strahlungsquelle.

Um den Aldehyd besser an die Cellulose anzulagern, sollen vorzugsweise mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,3 Gew. % Methylcarbamate in wässriger Lösung oder Dispersion oder die entsprechenden Anteile in Mol % oder Gew. % bei anderen Carbamaten verwendet werden. Wird weniger Carbamat verwendet, so lässt sich die angelagerte Formaldehydmenge schlechter kontrollieren, während bei Mengen von mindestens 0,5 % eine ganz ausgezeichnete reproduzierbare Formaldehydanlagerung erzielt wird. Grössere Mengen, die über 5 % hinausgehen, geben keinen Vorteil.

Der Aldehyd wird in dem wässrigen System gewöhnlich in Mengen von 1 bis 8 Gew. % eingesetzt und bei einer grösseren Formalisierung können sogar 10 bis 15 % verwendet werden. Vorzugsweise wird der Aldehyd in Mengen von mindestens 3 Mol je Mol Carbamat und bis zu 60 oder sogar 100 Mol je Mol Carbamat eingesetzt. Niedrigere Aldehydkonzentrationen werden bevorzugt, was gerade das erfindungsgemässe Verfahren gegenüber den bekannten Verfahren hervorhebt, wodurch auch der lästige Formaldehydgeruch eingeschränkt wird.

Beispielsweise kann man bei der Behandlung von Baumwolle im allgemeinen wässrige Lösungen mit einem Gehalt von 1,25 bis 4 Gew. % Formaldehyd verwenden, um 0,25 bis 1,25 % Formaldehyd an das Material anzulagern; bei der Behandlung von regenerierter Cellulose können wässrige For-

maldehydlösungen mit einem Gehalt von 2,5 bis 8 % verwendet werden, um 0,50 bis 2,5 % Formaldehyd anzulagern.

Das Gemisch aus Aldehyd und Alkylcarbamate kann in den verschiedensten Mischungsverhältnissen und als verhältnismässig konzentrierte wässrige Lösung versandt werden, um dann vor dem Einsatz mit Wasser auf den gewünschten Gehalt verdünnt zu werden. Aus Stabilitätsgründen wird das Gemisch vorzugsweise neutral versandt, kann aber auch alkalisch oder sauer sein.

Der verwendete Katalysator ist vorzugsweise sauer oder latent sauer.

Beispiele für geeignete Katalysatoren sind u. a.:

Ameisensäure, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Zinknitrat, Zinkchlorid, Zinkfluorborat oder Gemische dieser Stoffe. Da nur eine kleine Menge Katalysator erforderlich ist, können restliche an den zu behandelnden Waren befindliche saure Salze, wie z. B. Ammoniumchlorid, als Katalysator ausreichend sein.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch mit alkalischen Bädern durchgeführt werden, wobei dann Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd verwendet werden. Auch hier können die alkalischen Katalysatoren auf den zu behandelnden Waren dem Bad zugeführt werden, und zwar gewöhnlich in Mengen von 0,1 bis 2 %.

In dem Bad ist das Alkylcarbamate vorzugsweise in Mengen von mindestens etwa 0,5 % vorhanden. Das Molverhältnis von Formaldehyd zu Alkylcarbamate beträgt vorzugsweise 12,5 : 1. Die Bäder können noch übliche Additive wie Netzmittel, Weichmachungsmittel, Schmiermittel, optische Aufheller und andere Schutzstoffe enthalten.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht ferner darin, dass der bei den üblichen Textilausrüstungsverfahren eintretende Festigkeitsverlust im vorliegenden Fall sehr viel geringer ist. Bislang musste man mit einer Festigkeitsverminderung von 40 bis etwa 50 % rechnen, die man durch weitere Zusatzbehandlungen oder festeres Material ausgleichen konnte. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren liegt der Festigkeitsverlust gewöhnlich nur bei 15 bis 25 %, was im wesentlichen wohl darauf beruht, dass zur Aldehydanlagerung – im Gegensatz zur Härtung von Harzen bei hohen Temperaturen – nur eine verhältnismässig niedrige Temperatur erforderlich ist und dass ferner auch eine niedrige Katalysatorkonzentration möglich ist; es spielt auch eine Rolle, dass man nicht bis zum Endpunkt der absoluten Trockenheit des Stoffes trocknen muss. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ergeben sich ausgezeichnete Resultate, wenn man bis zu einer Restfeuchtigkeit von 2 bis 4 % trocknet, die meist mit einem Widerstandsfeuchtigkeitsmesser gemessen wird. Die allerbesten Resultate werden jedoch mit ganz trockenem Material erzielt. Ferner werden mit dem erfindungsgemässen Verfahren die Vergilbungsresistenz und die Quellfähigkeit bei Cellulosegeweben und insbesondere bei Viskoserayon oder nichtgewebtem Viskoserayon verbessert, wodurch auch die Schrumpffestigkeit erhöht wird.

Beispiel 1

Um die grössere Schrumpfung der Randfäden in Handtüchern gegenüber dem Mittelbereich eines Handtuches zu beseitigen, wurden die für die Handtücheränder verwendeten Baumwollgarne mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche 1 % Methylcarbamate, 0,5 % Magnesiumchloridhexahydrat, 0,5 % Ameisensäure, 1,2 % Natriumchlorid und 0,17 % eines Dimethylpolysiloxanöls als Weichmachungsmittel enthielt. Diese Bäder wurden mit verschiedenen Mengen Formaldehyd versetzt, wie sich aus der folgenden Tabelle 1 ergibt. Nach der Badbehandlung wurden die Baumwollgarne bei 93°C getrocknet und dann in die Randbereiche der Baumwollhand-

tücher verwebt, wobei die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse erzielt wurden; in dieser Tabelle haben die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung:

Spalte A – Molverhältnis Formaldehyd:Methylcarbamat;
Spalte B – Prozentgehalt Formaldehyd des Garnes im fertigen Handtuch;

Spalte C – Prozentgehalt Formaldehyd des Garnes im 30mal gewaschenen Handtuch;

Spalte D – Prozentgehalt Stickstoff des Garnes im fertigen Handtuch;

Spalte E – Prozentgehalt Stickstoff des Garnes im 30mal gewaschenen Handtuch;

Spalte F – Einlauf in % des 30mal gewaschenen Handtuches; dieser Einlauf wird berechnet aus der unterschiedlichen Schrumpfung, d. h. dem mit 100 multiplizierten Verhältnis der Differenz von der Breite des Handtuchs und der Breite des Handtuchrandes zu der Breite des Handtuchs.

Tabelle 1

Versuch	A	B	C	D	E	F
1*	2,5:1	0,14	0,13	0,03	0,05	3,1
2	5,0:1	0,28	0,30	0,05	0,05	-0,2
3	7,5:1	0,56	0,56	0,07	0,07	-0,8
4	10,0:1	0,77	0,72	0,08	0,04	-1,9
5	12,5:1	1,13	0,95	0,07	0,07	-1,2
6	2,5:1	0,16	0,16	0,04	0,03	1,6
7	unbehandelte – Kontrollprobe	–	–	0,03	0,07	6,3

Durchschnittswert des behandelten Garnes 0,058 0,052

* Bei dem Versuch 1 wurde ein Vorkondensat aus Methylcarbamat und Formaldehyd verwendet (Vergleichsversuch; nicht gemäss Erfindung).

Wenn das Methylcarbamat sich an das Garn angelagert hätte, so würde der Stickstoffgehalt, beispielsweise bei einer Probe mit 1,13 % Formaldehyd im Garn (Probe 5) mindestens 0,26 betragen.

Die Beibehaltung der Festigkeit der Garne war ausgezeichnet und ist nicht abhängig von der Menge des vom Garn aufgenommenen Formaldehyds, wie die folgende Tabelle 2 zeigt, in der die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung haben:

Spalte A – Brechfestigkeit der Garnlagen in kg;
Spalte B – Beibehaltung der Festigkeit (Retention) in %;
Spalte C – Bruch des Einzelfadens in kg.

Tabelle 2

Versuch	A	B	C	B
1	142,5	76	2,36	69
2	135,0	72	2,41	71
3	138,5	74	2,54	71
4	143,5	77	2,72	72
5	143,5	77	2,67	75
6	119,0	64	2,59	68
7 (Kontrollprobe)	186,5	–	3,72	–

Die oben angegebenen Werte der Beibehaltung der Festigkeit beruhen auf gebleichtem, mercerisiertem Garn, welches unmittelbar vor der Behandlung mit Methylcarbamat

und Formaldehyd untersucht wurde. Wenn die Beibehaltung der Festigkeit auf unbehandeltes, also ungebleichtes, mercerisiertes Garn (3,18 kg Bruchfestigkeit des Einzelfadens) bezogen wird, was der üblichen Bestimmung der Garnfestigkeit entspricht, so liegen die Retentionswerte der Garne bei 80 bis 88 %.

Beispiel 2

Baumwollgarn wurde in der Flotte mit einem wässrigen Gemisch mit einem Gehalt von 0,5 % Magnesiumchloridhexahydrat, 0,5 % Ameisensäure, 0,3 % Methylcarbamat und den unten angegebenen Formaldehydmengen behandelt, worauf die Garne unter Vakuum bei 82 °C bis zu einer Restfeuchte von 2 bis 3 % getrocknet wurden. Die folgende Tabelle 3 zeigt, dass die Menge des angelagerten Formaldehydes im Garn gewöhnlich etwa 20 bis 25 % des Formaldehydgehaltes im wässrigen Gemisch beträgt. In dieser Tabelle bedeuten:

Spalte A – % Formaldehyd in der Mischung;

Spalte B – % Formaldehyd auf dem behandelten Garn;

Spalte C – Molverhältnis Formaldehyd zu Methylcarbamat.

Tabelle 3

Versuch	A	B	C
1	1,5	0,37	12,5:1
2	1,5	0,40	12,5:1
3	2,5	0,52	20,8:1
4	2,7	0,52	22,5:1

Beispiel 3

Ein wässriges Gemisch mit einem Gehalt von 5 % Formaldehyd, 1 % Methylcarbamat und 1 % Magnesiumchloridhexahydrat wurde auf gebleichtes Segeltuch mit einer Feuchtigkeitsaufnahme von 55 bis 60 % aufgebracht, dann gering bei 82 °C auf etwa 10 % Feuchtigkeitsgehalt getrocknet und dann verschieden lang bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Die einzelnen Werte sind in der folgenden Tabelle 4 angegeben, deren Spalten die folgende Bedeutung haben:

Spalte A – Temperatur in °C;

Spalte B – Behandlungsdauer in Minuten;

Spalte C – % auf dem Stoff angelagertes Formaldehyd, wobei der Stoff eine Stunde bei 93 °C in einer 0,25 % Seife und 0,50 % Soda enthaltenden Lauge gewaschen und anschliessend gründlich gespült wurde;

Spalte D – % Stickstoff auf dem Stoff;

Spalte E – Aussehen des Stoffes, welches nach fünfmaligem Waschen (E₁) bzw. nach zwanzigmaligem Waschen (E₂) nach einer Standardskala (AATCC) von 5 (bester Wert) bis 1 (schlechtester Wert) bestimmt wurde; wobei der Stoff in einer 4-kg-Waschmaschine bei 40 °C gewaschen und anschliessend in einer automatischen Trockenanlage getrocknet wurde;

Spalte F – Schrumpfung des Kettfadens nach der gleichen fünfmaligen (F₁) bzw. zwanzigfachen (F₂) Wäsche.

Tabelle 4

	A	B	C	D	E ₁	E ₂	F ₁	F ₂
104	5	0,52	0,07	4,0	3,5	4,3	4,1	
127	3	0,47	0,08	3,0	4,0	2,8	2,5	
149	2	0,50	0,08	3,5	4,0	2,4	2,1	
171	1	0,57	0,09	4,0	4,0	1,9	2,0	
149	15	0,58	0,09	3,5	3,0	3,3	3,5	
Kontrollprobe	–	–	0,04	–	–	8,3	–	

Beispiel 4

Merzerisiertes und gebleichtes Baumwolltuch wurde mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche 2,5% Formaldehyd, 1,0% Methylcarbammat und Katalysator enthielt. Die Feuchtaufnahme betrug 60%. Der Stoff wurde gering bei 82°C bis zu einer Feuchtigkeit von etwa 10% getrocknet und dann 3 Minuten auf 127°C erwärmt. Die folgende Tabelle 5 zeigt, dass wiederum nur Spuren an Stickstoff in dem behandelten Stoff festgestellt werden konnten, dass jedoch nicht das Carbamat unmittelbar nach dem Erwärmen auf dem Tuch vorhanden war. Dieses ist vermutlich ein Hinweis auf den Reaktionsmechanismus, da sich das Carbamat offensichtlich durch die Erwärmung zersetzt, was auch durch andere Untersuchungen bestätigt werden konnte. In der folgenden Tabelle 5 bedeuten:

Spalte A – angelagertes Formaldehyd nach einstündigem Waschen bei 93°C in einer 0,25% Seife und 0,50% Soda enthaltenden Waschlauge, sowie nach anschliessendem gründlichen Spülen;

Spalte B – Prozentgehalt Stickstoff vor (B₁) bzw. nach (B₂) dem Waschen;

Spalte C – Knitterfestigkeit, gemessen in der Wiedereinstellung der Winkel (W + F) in trockenem (C₁) und nassem (C₂) Zustand.

Tabelle 5

Probe	Katalysator	A	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
1	1% MgCl ₂ · 6H ₂ O + 1% HCOOH	0,72	0,08	0,07	252	212
2	1% MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,70	0,05	0,08	259	246
3	1% HCOOH	0,70	0,02	0,02	245	234
4	0,1% NH ₄ Cl	0,70	0,08	0,10	257	242
Kontroll- probe	–	–	0,02	0,04	127	159

Bei der Probe Nr. 4 ist der Gehalt an NH₄Cl geschätzt. Das Bad war neutral; die NH₄Cl-Reste stammten von der vorhergehenden Behandlung des Stoffes.

Beispiel 5

Gebleichtes, merzerisiertes Baumwollgarn wurde mit einer wässrigen Lösung behandelt, die 2,5% Formaldehyd, 1,36% Natriumchlorid, 0,5% Magnesiumchloridhexahydrat, 0,5% Ameisensäure, 0,1% Dimethylpolysiloxanöl und die angegebenen Mengen an Methylcarbammat enthielt. Das Material wurde anschliessend bei 82°C getrocknet. In der folgenden Tabelle 6 bedeuten die einzelnen Spalten:

Spalte A – Molverhältnis Formaldehyd zu Methylcarbammat;

Spalte B – Prozentgehalt Methylcarbammat;

Spalte C – Prozentgehalt angelagertes Formaldehyd.

Tabelle 6

Probe	A	B	C
1	62,5 : 1	0,1	0,30
2	20,8 : 1	0,3	0,52
3	8,9 : 1	0,7	0,76
4	6,25 : 1	1,0	0,20
5	12,5 : 1	0,5	0,33

Beispiel 6

Gebleichtes, merzerisiertes Baumwollgarn wurde mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche 1,3% Natriumchlorid,

0,5% Magnesiumchloridhexahydrat, 0,5% Ameisensäure und 0,1% Dimethylpolysiloxan, 0,3% Methylcarbammat und die angegebenen Mengen Formaldehyd enthielt. Anschliessend wurde das Garn bei 82°C getrocknet. In der folgenden Tabelle 7 haben die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung: Spalte A – Molverhältnis Formaldehyd zu Carbamat; Spalte B – Prozentgehalt Formaldehyd in Lösung; Spalte C – Prozentgehalt angelagertes Formaldehyd.

Tabelle 7

Probe	A	B	C
1	2,5 : 1	0,3	0,05
2	7,5 : 1	0,9	0,24
3	12,5 : 1	1,5	0,40
4	17,5 : 1	2,1	0,34
5	22,5 : 1	2,7	0,52

Beispiel 7

Merzerisiertes Baumwollgarn wurde in einem Bad mit einer wässrigen Lösung behandelt, welche 0,5% Äthylcarbammat, 2,1% Formaldehyd (Molverhältnis Formaldehyd zu Carbamat: 12,5 : 1), sowie 0,5% Magnesiumchlorid und 0,5% Ameisensäure enthielt. Anschliessend wurde das Garn bei 93°C getrocknet, um das Formaldehyd an dem Garn anzulagern. Die Fähigkeit des Carbamat-Formaldehyd-Verfahrens gemäss Erfindung verringert das Quellvermögen der Stoffe, wie sich aus den folgenden Beispielen bei der Behandlung von nichtgewebten Rayonstoffen, die durch Nadeln angeheftet waren, ergibt.

Ein Stoff, welcher aus einer ungewebten, 230 g Viskose-Rayon-Bahn («Avril») besteht und in ein 45-g-Polypropylenlengazewebe mit Nadeln verbunden war und durch Walzen geführt und geglättet war, zeigte eine zu beanstandende Quellneigung und Dickenerhöhung während der Nassbehandlung.

Diese Nachteile lassen sich teilweise dadurch vermeiden, dass man eine Kombination aus Polypropylenfaser und Viskose-Rayon für das Gewebe verwendet. Da das Polypropylen thermoplastisch ist, kann diese Faserkombination in dem Gewebe heiss kalandert und geglättet werden, so dass sich die Stärke des Grundgewebes verringert und auch die Quellfähigkeit und die Stärkevergrösserung während des Vortauchens verringert. Ein derartiges Tuch quillt jedoch immer noch und nimmt an Dicke zu, wenn man es benetzt. Darüber hinaus ist die Verarbeitung von Polypropylenfasern eine verhältnismässig kostspielige Beseitigung oder Verringerung der angegebenen Schwierigkeiten.

Beispiel 8

In dem folgenden Beispiel wurden die folgenden Stoffe verwendet:

- ein 230-g-Viskose-Rayon («Avril»)-Gewebe, welches mit einem 46-g-Polypropylenlengazematerial verarbeitet war;
- ein aus 60% Polypropylen und 40% Viskose-Rayon von jeweils 230 g bestehendes Gewebe, welches mit einem 28-g-Polypropylenlengazematerial verarbeitet war;
- ein 92,4 g schweres Material aus 60% Polypropylen und 40% Viskose-Rayon, welches mit einem 28-g-Baumwollgazematerial verarbeitet war.

Die Stoffe a, b und c waren alle nadelverarbeitet, kalandriert und geglättet. Auf diese Stoffe wurde ein wässriges Gemisch (Gemisch A) aufgebracht, welches 1% Methylcarbammat, 4% Formaldehyd, 0,83% Magnesiumchlorid, 0,83% Ameisensäure und 0,2% Nonylphenyl-Äthylenoxyd-Adduktionsprodukt als Netzmittel enthielt.

Diese Mischung A wurde bei 50°C mit einem Laboratoriumsauftragegerät aufgetragen, worauf die Stoffe a und b

in einem kontinuierlichen Ofen bei 121 °C und der Stoff c in einem Ofen bei 105 °C getrocknet wurden. Die Stoffe wurden dann aufgerollt und in einem Umwälzofen 1½ Stunden bei 105 °C belassen, um die Bedingungen nachzuahmen, die beim heissen Aufrollen von Bahnen bei üblichen Herstellungsverfahren auftreten. Durch Thermoelemente in den Stoffrollen konnte die Temperatur wie folgt bestimmt werden:

Beim Einbringen in den Ofen	52 °C
Nach 25 Minuten	77 °C
Nach 45 Minuten	85 °C
Nach 90 Minuten	93 °C

Die Stärke dieser Tuche wurde vor und nach der Behandlung mit einem Mikrometer gemessen und ebenfalls auch nach dem Benetzen in Wasser bestimmt. In der folgenden Tabelle 8 haben die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung:

Spalte A – Prozentgehalt des angelagerten Formaldehyds;
Spalte B – Stärke in trockenem Zustand in mm;
Spalte C – Stärke in mit Wasser gesättigtem Zustand in mm.

Tabelle 8

	A	B	C
Unbehandelter Stoff a	0	1,02	1,73
Behandelter Stoff a	0,66	1,14	1,50
Unbehandelter Stoff b	0	1,02	1,04
Behandelter Stoff b	0,51	0,86	0,91
Unbehandelter Stoff c	0	0,56	0,74
Behandelter Stoff c	0,56	0,58	0,63

Die behandelte Probe hatte jeweils eine erheblich geringere Stärke in feuchtem Zustand und ergab auch bei dem bereits gering quellfähigen Stoff b eine weitere Dickenverringern oder geringere Quellung. Die Formaldehydanlagerung in diesem und in den folgenden Beispielen ist auf das Gesamtgewicht des Stoffes berechnet.

Beispiel 9

Es wurde eine 230-g-Viskose-Rayon-Bahn auf einen 24-g-Polypropylengazestreifen aufgenadelt, kalandriert und geglättet. Auf einen Bereich dieses Tuches wurde mit einem Laborauftraggerät die Mischung A (gemäss Beispiel 8) aufgetragen. Ein Abschnitt dieses Bereiches wurde zwischen der obersten Walze des Auftraggerätes und der Aufwickelanordnung unter Vakuum extrahiert, während der zweite Teil nicht unter Vakuum extrahiert wurde. Ein weiterer Abschnitt des Stoffes blieb unbehandelt. Das Material wurde kontinuierlich in einem Laboratoriumsofen bei 121 °C getrocknet, wobei die mit einem Strahlungspyrometer gemessene Stofftemperatur am Ofenausgang für das unter Vakuum extrahierte Material 105 °C und für das nicht unter Vakuum extrahierte Material 103 °C betrug. Die Ergebnisse der Quellversuche ergeben sich aus der folgenden Tabelle 9, in welcher die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung haben:

Spalte A – Prozentgehalt angelagertes Formaldehyd;
Spalte B – Stärke des trockenen Materials in mm;
Spalte C – Stärke des mit Wasser gesättigten Materials in mm;
Spalte D – Stärke des mit 10%iger NaOH gesättigten Materials in mm.

Tabelle 9

	A	B	C	D
5 Nicht behandelt	0	0,99	1,27	1,78
Behandelt	0,51	1,22	1,19	–
Unter Vakuum extrahiert	0,68	1,24	1,22	1,52

Der kleine Anstieg der Stärke bei den beiden behandelten Stoffen ist unerheblich, da sich die Resultate aus den Durchschnittswerten von 10 Ablesungen berechnen und die Fehlerbreite etwa bei ± 0,05 mm liegt.

Beispiel 10

Es wurden die folgenden Stoffe verwendet:

- eine 230-g-Viskose-Rayon-Bahn, welche mit einem 46-g-Polypropylengazematerial verarbeitet, kalandert und geglättet war;
- eine 230-g- aus 60 % Viskose-Rayon und 40 % Polypropylen bestehende Bahn, welche mit einem 46-g-Polypropylengazematerial verarbeitet war;
- eine Bahn gemäss b, welche jedoch kalandriert und geglättet war.

Als Behandlungslösungen wurde das Gemisch A aus Beispiel 8, ein Gemisch B und ein Gemisch C verwendet; die beiden letzteren unterschieden sich von dem Gemisch A durch einen Gehalt an 8 % Formaldehyd bzw. bei dem Gemisch C um einen Gehalt von 2 % Methylcarbammat und 8 % Formaldehyd. Die Gemische wurden alle bei Zimmertemperatur mit einem Laboraufbringgerät auf den Stoff gebracht und dann unter Vakuum extrahiert. Der Stoff wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Trocknungsanlage bei 127 °C getrocknet. Der mit der Mischung A behandelte Stoff hatte eine Oberflächentemperatur von 111 °C, der mit der Mischung B behandelte eine von 101 °C und der mit der Mischung C behandelte eine von 99 °C. Dieser Temperaturunterschied beeinflusste auch die Menge des angelagerten Formaldehyds.

Nach dem Trocknen wurden die Stoffe mit Natriumbisulfidlösung behandelt, um den Formaldehydgeruch zu entfernen; die Stoffe wurden dann mit einem wässrigen Gemisch behandelt, welches 0,83 % MgCl₂ und 0,83 % Ameisensäure enthielt. Die Stoffe wurden dann nach Waschen und dieser Katalysatorbehandlung in einem 150 °C-Ofen getrocknet, auf einem Doppelwalzenstuhl heiss kalandriert bei 120 °C und dann in zwei Durchgängen bei 127 °C auf einer Trommel einer Zwei-Walzen-Kompressions-Schrumpfvorrichtung geglättet.

Die Quellwirkung wurde wie in den Beispielen 8 und 9 bestimmt, indem man den Stoff in trockenem Zustand, mit Wasser gesättigt bzw. mit NaOH-Lösung gesättigt, untersucht. Die Quelleigenschaften wurden vor bzw. nach dem Kalandern und nach dem Kalandern und Glätten bestimmt, wobei die Werte in der folgenden Tabelle 11 aufgeführt sind, in der die einzelnen Spalten die folgende Bedeutung haben:

Spalte A – angelagertes Formaldehyd in %;
Spalte B – Stärke im trockenen Zustand in mm;
Spalte C – Stärke des mit Wasser gesättigten Stoffes in mm;
Spalte D – Stärke des mit 20%iger NaOH gesättigten Stoffes in mm.

Tabelle 10

Stoff	behandelt mit Mischung	A	B	C	D
a)	unbehandelt	0	1,07	1,37	1,78
a)	A vor dem Kalandern	0,72	1,19	1,22	1,47
a)	A kalandriert	—	0,91	1,19	1,37
a)	A kalandriert und geglättet	0,77	0,91	1,14	1,37
a)	B vor dem Kalandern	0,60	1,14	1,19	1,47
a)	B kalandriert	—	0,91	1,19	1,35
a)	B kalandriert und geglättet	0,47	0,81	1,12	1,42
a)	C vor dem Kalandern	0,56	1,14	1,19	1,45
a)	C kalandriert	—	1,14	1,19	1,37
a)	C kalandriert und geglättet	0,45	0,86	1,19	1,57
b)	unbehandelt	0	1,57	1,47	1,73
b)	A vor dem Kalandern	0,44	1,35	1,40	1,37
b)	A kalandriert	—	1,02	1,09	1,14
b)	A kalandriert und geglättet	0,46	1,02	1,02	1,19
c)	unbehandelt	0	0,71	0,81	1,07
c)	A vor dem Kalandern	0,53	0,76	0,76	0,91
c)	A kalandriert	—	0,71	0,74	0,86
c)	A kalandriert und geglättet	0,46	0,64	0,66	0,89

Die Werte zeigen deutlich, dass die Quellneigung sowohl in Wasser wie in 20%iger NaOH erheblich verringert worden ist. Der nichtbehandelte Stoff b zeigt einen überaus hohen Wert für die Stärke in trockenem Zustand, da dieser Stoff besonders flauschig war. Wenn er, wie die anderen Stoffe, wie üblich gepresst wäre, so hätte er eine Stärke von sehr viel weniger als 1,47 mm. Eine deutliche Verringerung der Quellfähigkeit der Stoffe ergibt sich immer dann, wenn diese erhebliche Mengen an Cellulosefasern, z. B. 10 oder gewöhnlich mindestens 20% als unteren Grenzwert, enthalten.

Beispiel 11

In diesem und in dem folgenden Beispiel wird die Geschwindigkeit gezeigt, bei welcher die Bearbeitung der Stoffe möglich ist und ferner die unter guten Bedingungen erfolgende sehr schnelle Umsetzung.

3 Proben eines leichten weissen Stoffes mit einem Gehalt von 65% Polyesterfasern und 35% Baumwollfasern wurden mit einem wässrigen Gemisch behandelt, welches 1,0% Methylcarbamate, 6,0% Formaldehyd, 0,83% Magnesiumchlorid und 0,83% Ameisensäure sowie 0,5% Acrylpolymerisat, nämlich aus Äthylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure und Acrylamid («Rhoplex E-32») sowie 0,25% Polyvinylalkohol und 0,2% Nonylphenol-Äthylenoxyd-Kondensationsprodukt als Netzmittel enthält. Anschliessend wurde das Material getrocknet. Die drei verschiedenen Stoffarten waren:

- ein 125 × 72zähliges feines Tuch mit einer Feinheitnummer von 3,58 m/454 g (Längennumerierung)
- ein 94 × 84zähliger Batist mit einer Feinheitnummer von 3,89 m/454 g (Längennumerierung)

- ein 94 × 80zähliger Batist mit einer Feinheitnummer von 3,97 m/454 g (Längennumerierung)

In den Stoffen a und c war der Polyesteranteil aus «Dacron» und in dem Stoff b aus «Kodel». Die Feuchtigkeitsaufnahme dieser Stoffe lag im Bereich von 35 bis 40%. Getrocknet wurde mit einem Lufttrockner, der auf 166°C eingestellt war. Die Arbeitsgeschwindigkeit betrug 100 m/min und die Verweilzeit des Stoffes im Trockner lag bei 14 Sekunden. Die mit einem Infrarotpyrometer gemessenen Stofftemperaturen lagen in einem Bereich von 118 bis 124°C.

Nach dem Trocknen wurde der Stoff durch eine Natriumbisulfit-Lösung geführt, um das nicht umgesetzte Formaldehyd zu entfernen und den unerwünschten Geruch zu verhindern, und das Material wurde dann gewaschen und getrocknet, mit einem auf Fettsäure aufgebauten Weichmachungsmittel behandelt, getrocknet und dann durch eine Kompressions-schrumpfvorrichtung geführt.

Die Stoffe hatten einen festliegenden Formaldehydgehalt, welcher im wesentlichen auch nach zahlreichen Waschen konstant blieb. Dieses ergibt sich aus der folgenden Tabelle, in welcher der Prozentgehalt an Formaldehyd, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stoffes wiedergegeben ist; die einzelnen Spalten haben die folgende Bedeutung:

Spalte A — ein Material, welches eine Stunde bis zum Sieden in einer 1%igen Sodalösung behandelt wurde;

Spalte B — ein Material, welches 5mal in einer Haushaltswaschmaschine gewaschen wurde, und zwar nach dem AATCC-Testverfahren 88-1964T;

Spalte C — das Material wurde 5mal einer Sanforisierungs-wäsche unterzogen, und zwar wurde eine Stunde, beginnend beim Siedepunkt, gewaschen;

Spalte D — das Material wurde 5mal auf übliche Weise bei 71°C gewaschen, einer Chlorbleiche unterworfen und mit Zinksiliciumfluorid behandelt, und zwar in einer 37 Minuten dauernden, fünfmaligen Wäsche.

Tabelle 11

Stoffprobe	A	B	C	D
a)	0,62	0,56	0,50	0,53
b)	0,59	0,56	0,56	0,52
c)	0,62	0,61	0,62	0,61

Diese Stoffe hatten ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich Bügelfestigkeit und waren auch nach zahlreichen Waschen unverändert sowohl bezüglich des Griffes als auch bezüglich der Farbe. Es wurde kein Verlust an Weissheitsgrad festgestellt. Beim Waschen zusammen mit Buntwäsche zeigten unbehandelte Wäschestücke Verfärbungen, während das behandelte Material unter diesen Bedingungen sich nur gering verfärbte.

Beispiel 12

Die drei Stoffarten des Beispiels 11 wurden durch ein Gemisch geführt, welches 1,0% Methylcarbamate, 4,0% Formaldehyd, 0,83% Magnesiumchlorid, 0,83% Ameisensäure, 0,5% Acrylpolymerisat («Rhoplex E-32»), 0,7% eines auf Fettsäure aufgebauten Weichmachers und 0,2% Nonylphenol-Äthylenoxyd-Kondensationsprodukt als Netzmittel enthält. Die Stoffe wurden analog Beispiel 11 bei einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min und einer Stofftemperatur von 120 bis 127°C getrocknet und mit einem Bisulfit und einem Weichmachungsmittel behandelt, wobei jedoch jetzt das Gemisch noch 1,4% MgCl₂ und 1,4% HCOOH enthielt. Der Stoff wurde nach dem Aufbringen dieses Gemisches vorsichtig getrocknet, um grössere Säureverluste zu vermeiden.

Die derart behandelten Stoffe hatten ähnliche Eigenschaften wie die nach den Verfahren des Beispiels 11 erhaltenen Stoffe; sie behielten ferner selbst nach mehrmaligem Waschen

die scharfen Bügelfalten bei, die beispielsweise in einer Bügelmaschine durch 15 Sekunden dauerndes Bügeln mit einem Dampfdruck von 7,03 kg/cm² erhalten wurden. Man kann also mit dem vorliegenden Verfahren eine dauerhafte Formgebung oder Bügelung erreichen.

Beispiel 13

Ein schwerer, vorher mercerisierter und gefärbter Baumwollkörper (250 g/0,84 m²) wurde durch ein Bad geführt, welches 1,0% Methylcarbammat, 4,0% Formaldehyd, 0,83% MgCl₂, 0,83% HCOOH, 1,0% Acrylsäurepolymer («Rhoplex E-32»), 0,5% Polyvinylalkohol und 0,2% Nonylphenol/Äthylendioxyd-Kondensationsmittel enthält. Der Stoff wurde in einem Luftumwälzofen von 166°C getrocknet; die Verweilzeit betrug 21 Sekunden, und die Bahntemperatur wurde mit 110°C gemessen. Anschliessend wurde der Stoff durch eine wässrige, gepufferte Katalysatormischung geführt, welche 0,83% MgCl₂, 0,83% HCOOH, 0,50% Na₂S₂O₅ und 2,5% emulgiertes Talg als Weichmachungsmittel enthält. Danach wurde die Bahn wiederum in einem Umwälzofen von 121°C mit einer Bahntemperatur von 88°C getrocknet.

In diese Stoffabschnitte wurden Bügelfalten mit einer Dampf bügelmaschine eingebügelt, und zwar bei einer Bügelzeit von 15 Sekunden und einem Dampfdruck von 7 kg/cm². Anschliessend wurden die Proben 6 Minuten in einem Ofen von 165°C gebracht. Nach mehrmaligem Waschen zeigten die Stoffabschnitte ein unverändertes Aussehen der Bügelfalten. Gleiche Ergebnisse erzielt man, wenn man die anschliessende Wärmebehandlung 6 Minuten bei 135°C durchführt. Dieses Beispiel zeigt ferner, dass es zweckmässig ist, zur Beibehaltung der Bügelfestigkeit weiteren Katalysator zuzugeben, um Katalysatorverluste auszugleichen, die in der ersten Heizungsperiode beim Trocknen des mit Formaldehyd behandelten Stoffes auftreten. Die Knitterfestigkeit wird nach der ersten Härtung des Stoffes vermittelt.

Beispiel 14

(Vergleichsversuch)

Zum Nachweis der gegenüber dem bekannten Verfahren geringeren Stickstoffaufnahme und damit eines geringeren Chlorrückhaltevermögens der behandelten Gewebe wurde das erfindungsgemässe Verfahren mit der Arbeitsweise gemäss Beispiel 1 der französischen Patentschrift Nr. 1 327 420 verglichen. In dieser Patentschrift ist die Verwendung eines in wässrig-alkalischer Lösung hergestellten Reaktionsprodukts von 2 Mol Formaldehyd mit einem Mol Monocarbammat zur Knitterfestausrüstung von Cellulosetextilien beschrieben. Im Beispiel 1 ist die Herstellung einer 30%igen wässrigen Lösung eines Äthylcarbammat-Formaldehyd-Produkts (Molverhältnis 2:1) und seine Anwendung auf ein Gewebe beschrieben.

Leider war es nicht möglich, das Verfahren des Beispiels 1 in der angegebenen Weise durchzuführen, da es eine mathematische Unmöglichkeit darstellt, nämlich:

a) gemäss dem Beispiel soll Äthylcarbammat in der vierfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst werden, und dann soll eine hinreichende Menge 36%iger Formaldehydlösung zugesetzt werden, um ein Molverhältnis von 2:1 von Formaldehyd zu Äthylcarbammat bei einer Konzentration von 30% zu ergeben.

b) 1 Mol Äthylcarbammat = 89 g.
erforderliches Wasser = 4 × 89 g = 356 g
2 Mol Formaldehyd in 36%iger Lösung = 60/0,36 = 167 g
Gesamtgewicht der Lösung = 612 g
Prozentlösung = (89 + 60)/612 × 100 = 24,4%

Um eine 30%ige Lösung des Äthylcarbammat-Formaldehyd-Reaktionsproduktes zu erhalten, wurde das folgende Verfahren angewendet:

1. 300 g (3,37 Mol) Äthylcarbammat wurden in 812 g Wasser gelöst.

2. 558 g (6,7 Mol) 36%ige Formaldehydlösung, die vorher mit Natriumhydroxyd auf einen pH-Wert von 8 eingestellt worden war, wurden zugegeben.

3. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur (etwa 24°C) stehengelassen.

Gesamtgewicht an umgesetzten Verbindungen = 300 + 201 = 501 g

Gesamtgewicht: Lösung = 300 + 812 + 558 = 1670 g

Konzentration an Reaktionsprodukt = (501/1670) × 100 = 30%

Der in dem Beispiel angegebenen Verfahrensweise folgend wurde eine Klotzlösung hergestellt, die 13,5% Äthylcarbammat-Formaldehyd-Feststoffe und 4% wasserhaltiges Magnesiumchlorid (MgCl₂ · 6H₂O) enthält. Diese Lösung wurde auf ein Muster eines Baumwollgewebes (136 × 64) aufgetragen, 7 Minuten bei einer Temperatur von 60°C getrocknet und anschliessend 3 Minuten bei 160°C wie angegeben gehärtet.

Zum Vergleich wurde eine Lösung aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Methylcarbammat	1,0%
Formaldehyd	4,0%
Magnesiumchlorid	1,0%
Ameisensäure	1,0%
Alkylphenol-Polyäthylendioxyd-Kondensat (Netzmittel)	0,2%

Das Molverhältnis von Formaldehyd zu Methylcarbammat betrug 10:1. Diese Lösung wurde auf ein Baumwollgewebe (136 × 64) aufgetragen und bei 126°C getrocknet, und zwar bei einer Probe eine Minute lang und bei einer zweiten Probe 2 Minuten lang.

Das gemäss Beispiel 1 der französischen Patentschrift Nr. 1 327 420 mit Äthylcarbammat-Formaldehyd-Reaktionsprodukt behandelte Gewebe wird in der folgenden Tabelle als «Carbamatharz» bezeichnet. Das nach dem Verfahren gemäss vorliegender Erfindung mit der Lösung von Formaldehyd und Methylcarbammat behandelte Gewebe wird als «303-1» bezeichnet, wenn die Trocknung eine Minute dauerte und als «303-2», wenn das Gewebe zwei Minuten getrocknet wurde.

Die Stoffproben wurden anschliessend bei einer Temperatur von 60°C mit einem nichtionischen Waschmittel («Triton X-100») nachgewaschen (Stoffproben A). Eine Gruppe von Stoffproben wurde dann bei einer Temperatur von 60°C mit «Triton X-100» in einem beschleunigten Waschtest, der annähernd 5 Haushaltswäschen entspricht, gewaschen (Stoffproben B). Eine zweite Gruppe von Stoffproben wurde in ähnlicher Weise mit einem handelsüblichen Waschmittel mit Gerüststoffen («All») gewaschen (Stoffproben C).

Nachdem die Stoffproben A-C über Nacht bei Zimmertemperatur in 12n Schwefelsäure aufgeschlossen worden waren, wurde die Formaldehydanalyse nach der Chromotropsäuremethode durchgeführt. Stickstoffanalysen wurden nach der Kjeldahl-Methode durchgeführt. Die Mittelwerte der Analysen von zwei verschiedenen Flächen von jeder Probe waren wie folgt:

Stoffprobe	% N	% CH ₂ O	Angezeigtes Molverhältnis* CH ₂ O:N
A. Nachgewaschen			
Carbammat-Harz	0,36	1,15	1,7
303-1	0,10	0,51	4,8
303-2	0,11	0,75	5,8
Unbehandelte Vergleichsprobe	0,05	—	—

Stoffprobe	% N	% CH ₂ O	Angezeigtes Molverhältnis* CH ₂ O : N
B. Mit «Triton X-100» gewaschen			
Carbamate-Harz	0,28	1,09	1,9
303-1	0,05	0,33	3,8
303-2	0,03	0,58	10,0
Unbehandelte Vergleichsprobe	0,01	—	—
C. Mit «All»-Waschmittel gewaschen			
Carbamate-Harz	0,37	1,09	1,6
303-1	0,08	0,38	6,0
303-2	0,04	0,64	Inf.
Unbehandelte Vergleichsprobe	0,05	—	—

$$* \text{Molverhältnis} = \frac{\% \text{ Formaldehyd}/30}{(\% \text{ N Probe} - \% \text{ N Vergleich})/14}$$

Der für das Vergleichsgewebe angegebene Stickstoff wird bei der Berechnung des scheinbaren Molverhältnisses von Formaldehyd zu Stickstoff von dem für die Gewebeprobe angegebenen Stickstoff abgezogen, da es offensichtlich ist, dass das Vergleichsgewebe einen geringen Stickstoffgehalt aufweist.

Der Stickstoffgehalt von natürlicher Baumwolle ist in verschiedenen Veröffentlichungen im Mittel mit 0,21 % angegeben, wobei der Bereich von etwa 0,17 bis 0,30 % reicht. Dies beruht auf den angegebenen Proteingehalten von 1,1 bis 1,9 % und leitet sich von der Beziehung $\% \text{ N} \times 6,25 = \% \text{ Protein}$ ab. Diese Angaben finden sich in Encyclopaedia of Chemical Technology, 2nd ed., 6, p. 405, Interscience, New York (1965) und Ward, Kyle, Jr., ed., Chemistry and Chemical Technology of Cotton, p. 125, Interscience, New York (1955).

Aus der Aufstellung ergibt sich klar, dass das Molverhältnis von Formaldehyd zu Stickstoff für das Carbamateharz unter 2 sinkt und dass das Verhältnis für das «303»-Gewebe in allen Fällen beträchtlich über 2 liegt. Selbst bei einer offenbar schlechten Nachwäsche liegt dieses Verhältnis erheblich über 2.

Es ist zu bemerken, dass die «303»-Proben, die 2 Minuten lang getrocknet worden sind, einen um 0,25 % höheren Mittelwert für Formaldehyd zeigen als die Proben, die nur eine Minute lang getrocknet worden sind, wobei keine Erhöhung des Stickstoffgehaltes erfolgt und das scheinbare Verhältnis von Formaldehyd zu Stickstoff für die 2 Minuten lang getrockneten «303»-Proben sehr gross wird. Es scheint, dass unter den angewandten Bedingungen eine Trockenzeit von einer Minute für das verwendete Gewebe einen Grenzwert darstellt.

Selbst wenn angenommen wird, dass der gesamte für die «303»-Gewebeprobe angegebene Stickstoff mit Methylcarbamate verbunden ist und keine Korrektur für den Stickstoffgehalt des Vergleichsgewebes durchgeführt wird, so ist das Molverhältnis von Formaldehyd zu Stickstoff in allen Fällen grösser als 2, wie der unten angegebenen Tabelle entnommen werden kann. Da nicht mehr als 2 Mol Formaldehyd mit einem Mol Stickstoff verbunden sein können, ist damit bewiesen, dass eine Formaldehydbindung an sich mit dem Baumwollgewebe stattgefunden hat.

Molverhältnis von Formaldehyd zu Stickstoff ohne Stickstoffkorrektur für das Vergleichsgewebe:

Stoffprobe	Molverhältnis CH ₂ O : N
A. Nachgewaschen	
Carbamate-Harz	1,62
303-1	2,38
303-2	3,18
B. Mit «Triton X-100» gewaschen	
Carbamate-Harz	1,82
303-1	3,08
303-2	9,05
C. Mit «All»-Waschmittel gewaschen	
Carbamate-Harz	1,38
303-1	2,22
303-2	7,46

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Veredlung, insbesondere Knitterfestausrüstung, von Cellulose enthaltendem Textilgut mit geringem Chlörückhaltevermögen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilgut mit einer wässrigen Flotte behandelt, die ein Carbamate der Formel R_3NCOOR_2 , worin R_1 und R_3 Wasserstoffatome, Alkylreste oder carbocyclische Arylreste sind und R_2 ein Alkyl- oder Cycloalkylrest oder ein carbocyclischer Arylrest ist, freien, in der Flotte gelösten Aldehyd und einen Katalysator enthält, und das behandelte Textilgut auf eine Temperatur bis 205° erhitzt.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäss Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilgut mit einer wässrigen Flotte behandelt, die ein niederes Alkylcarbamate, vorzugsweise Methylcarbamate, enthält.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch oder Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilgut mit einer wässrigen Flotte behandelt wird, die 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Flotte, an Carbamate und 3 bis 60 Mol Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd oder eine Formaldehyd liefernde Verbindung, pro Mol Carbamate enthält.